

HUMIDITY SENSIBLE ELEMENT

Patent Number: JP1020438
Publication date: 1989-01-24
Inventor(s): SAKAI YOSHIRO; others: 03
Applicant(s):: YAMATAKE HONEYWELL CO LTD
Requested Patent: JP1020438
Application Number: JP19870174935 19870715
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/22 ; H01G7/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To raise the dielectric constant of a humidity sensible film, and to improve the sensitivity by forming the humidity sensible film by using a high polymer consisting essentially of cellulose acetate dieneophthalate.

CONSTITUTION: A humidity sensible film 3 is formed by a humidity sensible material consisting essentially of cellulose acetate hydrodieneophthalate especially, in a cellulose high polymer material. As for an adsorption site of water, there are two parts at a rational formula, and its sorption moisture quantity increases, comparing with that of cellulose acetate butyrate CAB, since the hydrophilic property is strong. That is, a variation characteristic of a dielectric constant epsilon of the CAHP to the relative humidity becomes larger than a variation characteristic of a dielectric constant epsilon of the CAB, and in such a way, the variation characteristic of an electric capacity value to its relative humidity becomes larger in the humidity sensible film formed by using the CAHP than the humidity sensible film formed by using the CAB.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BA

No

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10-20438

(43)公開日 平成10年(1998)1月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03C 1/725				
B01J 13/00				
19/08				
G03C 1/735				

G03C 1/725

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-192724	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)7月4日	(72)発明者	吉原 俊夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74)代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 光感応性微粒子分散溶液及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ソルーゲル法での作製が困難な機能成膜の作製、及びそのパターン形成が低温で容易に行える光感応性微粒子分散溶液を提供すること。

【解決手段】 微粒子と光感光性ゾル粒子とから基本的に構成されることを特徴とする光感応性微粒子分散溶液、及びその製造方法。

(2)

特開平10-20438

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子と、光感応性ゾル粒子とから基本的に構成されていることを特徴とする光感応性微粒子分散溶液。

【請求項2】 微粒子表面の少なくとも一部が、光感応性ゾル粒子の少なくとも一部で被覆されている請求項1記載の光感応性微粒子分散溶液。

【請求項3】 微粒子が、1種又は2種以上の金属、その酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物、炭化物等の無機物及び／又は合成高分子、天然高分子、有機染料等の有機物から選択された1種又は2種以上の混合物である請求項1又は2記載の光感応性微粒子分散溶液。

【請求項4】 微粒子の粒子径が、 $100\mu\text{m}$ 以下である請求項1、2又は3記載の光感応性微粒子分散溶液。

【請求項5】 光感応性ゾル粒子が、金属化合物及び／又は金属化合物の加水分解物又は部分加水分解物若しくは重縮合物である請求項1又は2記載の光感応性微粒子分散溶液。

【請求項6】 金属化合物が、無機金属塩、有機酸塩、有機金属化合物、有機金属錯体及びそれらの誘導体の1種又は2種以上の混合物である請求項5記載の光感応性微粒子分散溶液。

【請求項7】 光感応性ゾル粒子の粒子直径が、 $0.001\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である請求項1、2又は5記載の光感応性微粒子分散溶液。

【請求項8】 微粒子を分散させた溶剤中で、光感応性ゾル粒子を生成させ、微粒子表面の少なくとも一部に、生成した光感応性ゾル粒子の少なくとも一部を吸着させることを特徴とする光感応性微粒子分散溶液の製造方法。

【請求項9】 微粒子と光感応性ゾル粒子を、そのまま混合し、微粒子表面の少なくとも一部に光感応性ゾル粒子の少なくとも一部を吸着させることを特徴とする光感応性微粒子分散溶液の製造方法。

【請求項10】 微粒子と光感応性ゾル粒子を、液中で混合し、微粒子表面の少なくとも一部に光感応性ゾル粒子の少なくとも一部を吸着させることを特徴とする光感応性微粒子分散溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線等のエネルギー線照射に対する光感応性を有し、塗膜にした際にエネルギー線の照射部及び非照射部で、微粒子表面の少なくとも一部を被覆する光感応性ゾル粒子の溶解度が変化するため、フォトリソストを必要とせずに直接パターンニングされた微粒子膜を与えることができる光感応性微粒子分散溶液、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電気的性質（導電性等）、磁気的性質（磁性等）、光学的性質（偏光性等）等を有する微

2

粒子を重合性化合物中に分散し、該分散液を用いて塗膜にした後にエネルギー線を照射させると重合性化合物が硬化することを利用して、微粒子分散膜のパターンを形成する試みがなされている。

【0003】 上記の如き試みにおいては、塗膜中に分散する微粒子により、微粒子分散膜にある特性、特に電気的特性を持たせるためには、微粒子同士が互いに接触しながら膜中に均一に分散する必要があるが、バインダーとして用いる重合性化合物からの重合体が、微粒子同士の接触を妨げ、微粒子本来の特性が得られにくいという問題があり、そのため、膜中へ微粒子を大量且つ均一に混入させる必要がある。又、微粒子分散膜のパターン化に際しては、パターン化の精度は微粒子の粒子径に主に依存するために、微細で高精度なパターンが要求される場合には、その微粒子の粒子径を小さくする必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、微粒子は凝集体として存在し、粒子径が小さくなるほど強い凝集構造を採りやすくなるため、一般に粘度の高い重合性化合物中へ微粒子を大量且つ均一に分散させることは著しく困難であり、仮に分散できたとしても、分散後に微粒子同士が重合性化合物中で経時的に凝集体を形成するため、安定な品質の塗布液とすることができない。

【0005】 微粒子の粒子径が比較的大きな場合は、重合性化合物の硬化の際に微粒子がエネルギー線を遮蔽するため、塗膜が十分に硬化せず、重合性化合物が塗膜中に残存し、塗膜強度の低下と共に膜質の劣化が問題となる。更に、微粒子として用いる一部の金属酸化物微粒子等は、エネルギー線吸収能や重合性化合物から発生したラジカルの捕捉能を有するために塗膜の硬化を妨げ、その結果塗膜に未硬化部が残り、高精度なパターンを形成することが困難となる。又、エネルギー線吸収能を有する金属酸化物微粒子の一部は、エネルギー線を吸収することで、バインダーである重合体の劣化を促進する作用も有するため、塗膜の経時安定性を低下させるという問題がある。

【0006】 以上のような問題点を解決するために、低温での金属酸化物膜の作製法であるゾルーゲル法において用いられる金属酸化物の前駆体である金属アルコキシド等の有機金属化合物、及び金属アルコキシドを錯形成剤で修飾した有機金属錯塩の加水分解物又は部分加水分解物の一部が特定波長の紫外光に対して感光性を有しており、この感光性を利用して、パターン形成された金属酸化物膜を得る試みがなされている（高分子、44巻、1995年）。しかしながら、この方法で作製することができる金属酸化物の種類が著しく制限され、又、充分な機能を持つ金属酸化物膜を形成するためには、高温による焼成を要するため、基材として熱ダメージを受けやすいプラスチックフィルム等を用いることができず、更

(3)

特開平10-20438

3

4

に加熱により、プラスチックフィルム等の体積が著しく収縮するために、高精度なパターン形成は非常に困難である。

【0007】従って、本発明の目的は、低温で高精度なパターン形成を実現するために、各種機能を有する微粒子と、該微粒子と同等の特性を有し、且つ光感応性を有するゾル粒子とからなる微粒子分散溶液を作製し、更に、微粒子表面の少なくとも一部を該ゾル粒子の少なくとも一部で被覆することで、微粒子自身に光感応性を付与し、従来の塗膜の特性を低下させる重合性化合物を使用せず、且つゾルーゲル法での作製が困難な機能性膜の作製、及びそのパターン形成が低温で容易に行える光感応性微粒子分散溶液及びその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、微粒子と、光感応性ゾル粒子とから基本的に構成されていることを特徴とする光感応性微粒子分散溶液、及びその製造方法である。上記において、微粒子は各種機能を有することができ、又、微粒子表面の少なくとも一部を光感応性ゾル粒子の少なくとも一部で被覆することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の光感応性微粒子分散溶液は、各種機能を有する微粒子と光感応性を有するゾル粒子とから構成され、好ましくは該微粒子の表面の少なくとも一部が光感応性ゾル粒子の少なくとも一部で被覆され、上記微粒子が微粒子本来の性質を保持したまま、あたかも光感応性を有するが如く振る舞う複合微粒子を含む光感応性微粒子分散溶液である。

【0010】又、本発明の光感応性微粒子分散溶液の製造方法は、微粒子分散溶液中で光感応性ゾル粒子を合成する、或いは微粒子と光感応性ゾル粒子をそのまま或いは溶液中で混合することで、微粒子表面の少なくとも一部を光感応性ゾル粒子の少なくとも一部で被覆させることからなる。いずれの方法においても得られる微粒子の特性には問題がないが、微粒子分散液中で光感応性ゾル粒子を生成させる方法が操作が最も簡便であるので好ましい。この反応時における溶剤の使用量については、固形分濃度が30重量%以下、好ましくは10重量%以下である。固形分濃度が高過ぎると反応時及び使用時において微粒子の凝集や沈降が生じる段がある。又、使用時においては固形分濃度が0.01重量%以上であることが必要であり、固形分濃度が低過ぎると形成される薄膜の特性の発現が困難になる。

【0011】上記製造における温度条件としては、目的とするゾルの種類によって一概には規定できないが、通常は0~120℃であり、室温付近(10~30℃)でも十分に反応するので、温度条件は特に限定されない。

又、製造時における攪拌速度は通常の攪拌速度でよく、例えば、100~500rpmの範囲で十分である。反応温度についても特に限定されず、加熱により生成反応が向上するが、同時にゾルの分解や再結合によりゾル粒子の一部が巨大化(光感応性の不均一化)するために、室温付近で5時間以上、好ましくは8時間以上攪拌する。

【0012】本発明では、微粒子の分散が困難な粘度の高い重合性化合物を微粒子の分散媒体として用いずに、光感応性ゾル粒子が分散しており且つ粘度が高くないゾル粒子溶液中に微粒子を分散させるため、微粒子の量の多少に係らず微粒子が分散しやすいので、微粒子本来の特性が十分に発現し得る量から、僅かな効果を期待したほんの少量まで、微粒子の添加量を任意に調整することが可能となる。

【0013】本発明で使用する微粒子としては、無機物では、電子工業部材のうちで電極・配線用途として、例えば、Au、Al、Cu、Cr、Ti、Pt、Mo、W、Al/Si、Pt/Si、Mo/Si、Ti/Si、Ta/Si等が挙げられ、抵抗膜用途として、例えば、Cr、Ta、Re、Ta₂N、TiN、NiCr、SiCr、TiCr、SnO₂、In₂O₃等が挙げられ、誘電体膜用途として、例えば、AlN、BN、Si₃N₄、Al₂O₃、BeO、SiO、SiO₂、TiO₂、Ta₂O₅、HfO₂、PbO、MgO、Nb₂O₅、Y₂O₃、ZrO₂、BaTiO₃、LiNbO₃、PbTiO₃、PLZT、ZnS等が挙げられる。

【0014】絶縁膜用途として、例えば、Si₃N₄、Al₂O₃、SiO、SiO₂、TiO₂、Ta₂O₅等が挙げられ、磁性膜用途として、例えば、Fe、Co、Ni、Ni-Fe、Te-Fe、Gd、Co等が挙げられ、超電導膜用途として、例えば、Nb、NbN、Nb₃Sn、Nb₃Ge、Nb₃Si等が挙げられ、半導体膜用途として、例えば、Ge、Si、Se、Te、SiC、ZnO、ZnSe、CdSe、CdTe、CdS、PbS、PbO₂、GaAs、GaP、GaN、Mn/Co/Ni/O等が挙げられ、保護膜用途として、例えば、Si₃N₄、SiO、SiO₂等が挙げられる。

【0015】選択吸収膜用途として、例えば、SiO/Cr、ZrO₂/Al、Cr/Cr₂O₃等が挙げられ、センサ材料用途として、例えば、SiC、Se、Ge等が挙げられ、表示素子として、例えば、ZnS、ITO、Cr-Cu、SnO₂、Al₂O₃、Si₃N₄、Al、Au等が挙げられ、光記録材料として、例えば、Te-C、Te-Se、TeO_x-Ge-Sn等が挙げられ、光磁気記録用途として、例えば、Gd-Fe、TbFe、GdTbFe、TbDyFe等が挙げられ、光学工業部材として、例えば、SiO₂、TiO₂、SnO₂、In₂O₃、ZrO₂等が挙げられる。以上説明

(4)

特開平10-20438

5

した微粒子が本発明で使用する代表的な例として挙げられるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0016】一方、本発明で使用する微粒子のうち有機物では、例えば、合成高分子微粒子や有機染料等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。本発明で使用する微粒子の粒子径は100μm以下であることが好ましく、特に10μm以下であることがより好ましい。粒子径が100μmを超える場合には、光感応性のある微粒子分散膜とするのが困難である。

【0017】本発明で用いる微粒子の粒子径の下限値は特に制約を受けない。一般に微粒子に対して光感応性ゾル粒子の粒子径は小さく、0.001μm~1μmの範囲のものを使用するが、微粒子の粒子径が光感応性ゾル粒子の粒子径と同等、或いはそれ以下でも問題はなく、光感応性微粒子分散液として用いることができる。

【0018】本発明で使用する光感応性ゾル粒子とは、溶液中にコロイドとして分散することができ、該粒子表面に水酸基やアミド基等の極性基を有し、特定の結晶構造を持たない、いわゆるアモルファスな超微粒子の総称である。

【0019】これらの特性を持つゾル粒子は、基材へ塗布及び加熱することにより強固な膜を形成することが知られており、液中では添加される微粒子に対する分散安定化剤として作用し、基材上に塗布した際にはゾル粒子が基材表面と容易に反応するため、ゾル粒子を介して微粒子からなる膜を基材表面に容易に形成する作用を有する。この時、光感応性ゾル粒子に微粒子と同等の特性（電気的、磁氣的、光化学的特性等）を有するものを選択することで、重合性化合物を用いることによる塗膜の特性低下が殆ど無く、場合によっては微粒子単独の膜よりもその特性を向上させることも可能となる。

【0020】光感応性ゾル粒子としては、様々なものを必要に応じて選定することができ、例えば、光学部材用途に使用する場合、微粒子の持つ屈折率とそれとは異なる屈折率を有する光感応性ゾル粒子を用いることで、得られる塗膜の光学特性を任意に変えることが可能となる。

【0021】又、微粒子表面の一部を光感応性ゾル粒子で被覆することで、微粒子自身に光感応性を付与することができ、且つ微粒子表面を被覆しているゾル粒子が微粒子のバインダーとしても作用するため、バインダーが高価な場合や、大量の合成が困難な場合、更にはバインダー量が極端に制限される用途、例えば、複数の粒子を用いる場合、微粒子の単分散薄膜、或いは逆に微粒子を何層か規則正しく積み重ねて機能性膜とする用途や、エネルギー線に対する隠蔽性の高い微粒子の厚膜内部にまで効率よくエネルギー線を到達させる必要のある用途等

(1) 光感応性ゾル粒子分散溶液

アルミニウム-sec-ブトキシド

6

へも問題なく使用することが可能となる。

【0022】又、ゾル粒子の微粒子に対する添加量は、微粒子の少なくとも一部を覆う量で充分であり、従来の微粒子の分散媒体である重合性化合物に比べ、その1/10以下の体積のゾル粒子でも充分にその機能を発現し、重合性化合物を用いた場合には実現が困難である薄膜（5μm以下）の作製が容易に行なえる。ゾル粒子の微粒子に対する添加量は前記の理由で特に限定することはできないが、好ましくは微粒子100重量部当たり約0.1~70重量部の範囲である。

【0023】光感応性ゾル粒子の粒子径は先に示した通り0.001μm~1μmの範囲が適切である。ゾル粒子は溶液中では基材に対する接着性や、微粒子表面への付着性、塗布、加熱後の塗膜形成性を有する“反応性微粒子”であり、その粒子径が0.001μm未満、或いは1μmを超える場合には、その反応性が失われるために好ましくない。

【0024】本発明で使用する光感応性ゾル粒子の種類は特に限定されないが、上記の微粒子を分散させるために用いることができる各種無機物の前駆体となる無機金属塩、有機酸塩、有機金属化合物、有機金属錯体及びそれらの誘導体であるいわゆる金属化合物、及び/又は該金属化合物の加水分解物又は部分加水分解物或いは重合化合物の1種又は2種以上の混合物から選択することができる。ゾル粒子の具体例としては、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム等の金属のアセチル及びベンジルアセトナート塩、或いはアルコールアミン塩、それらの加水分解物、部分加水分解物等が挙げられる。

【0025】これらの光感応性ゾル粒子は紫外光の特定波長域に吸収能（吸収帯）を有することが知られており、光感応性ゾル粒子に該特定波長の紫外光を照射することで、ゾル粒子の加水分解や重合等のいわゆるゾル-ゲル反応が進行し、対応する金属化合物膜が形成される。

【0026】本発明の光感応性微粒子分散溶液は、以上のように微粒子と光感応性ゾル粒子とから構成され、好ましくは微粒子表面の少なくとも一部が、該ゾル粒子の少なくとも一部で被覆されることで、微粒子自身に光感応性を付与し、従来の塗膜の特性を低下させる重合性化合物を使用せず、且つゾル-ゲル法での作製が困難な機能性膜の作製、及びそのパターン形成が低温で容易に行える微粒子分散液である。

【0027】

【実施例】以下の実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。尚、例中、部は重量部を意味する。

実施例1

(5)

特開平10-20438

7

8

ベンゾイルアセトン
イソプロピルアルコール

4部
91部

からなる混合物を25℃で12時間攪拌混合し、アルミニウム-s e c -ブトキシドのブトキシ基の一部をベンゾイルアセトンで置き換えることで光感応性ゾル粒子分

散溶液を得た。
[0028]

(2) 光感応性ゾル粒子による酸化マグネシウム微粒子粉体の被覆処理

上記(1)の光感応性ゾル粒子分散溶液

95部

酸化マグネシウム微粒子粉体(宇部興産製、MgO微粒子、100A)

5部

からなる混合物を25℃で3時間攪拌し、酸化マグネシウム微粒子表面へのゾル粒子の吸着処理を行った。

10 乾燥させた後、pH8の水中に分散させてアルミナで一部被覆された酸化マグネシウム微粒子の分散液を得た。

[0029] (3) 光感応性ゾル粒子による酸化マグネシウム微粒子表面の一部被覆の確認前記(2)で得られた分散液を遠心分離して酸化マグネシウム微粒子を沈降させ、再びイソプロピルアルコールを加え、超音波照射による洗浄を行い、遠心分離処理を行う工程を、上澄みに溶出するアルミ分が確認されなくなるまで行った後

[0030] 次に前記で処理酸化マグネシウム微粒子、前記ゾル粒子から得られたアルミナ及び本発明のアルミナ被覆酸化マグネシウム微粒子の ζ -電位の測定を行った結果、下記の通りであった。

未処理酸化マグネシウム微粒子の ζ -電位 : +23mV

アルミナ : -12mV

アルミナ処理酸化マグネシウム微粒子の ζ -電位 : -8mV

以上のデータからして、アルミナで処理した酸化マグネシウム微粒子は前記の通り十分に洗浄した後も、その表面にはアルミナが存在していることを示唆しており、上記実施例の方法で生成するアルミナ粒子の一部が酸化マグネシウム微粒子の表面を被覆したことが判る。

20 セトン4部の代わりに、ジルコニウム-n-ブトキシド5部とアセチルアセトン4部を用い、微粒子として酸化ジルコニウム微粒子を用いた他は実施例1と同様にして実施例1と同様の結果が得られた。

実施例4

アルミニウム-s e c -ブトキシド5部とベンゾイルアセトン4部の代わりに、チタニウムイソプロポキシド5部とベンゾイルアセトン4部を用い、微粒子として酸化チタン微粒子を用いた他は実施例2と同様にして実施例2と同様の結果が得られた。

[0031] (4) 塗膜形成、及びパターン形成

以上得られた本発明の光感応性酸化マグネシウム微粒子分散溶液をガラス基板上にスピコートして室温で乾燥し、1 μ mの塗膜を得た。乾燥後の塗膜の一部を紫外線カットフィルムで覆った後、強度約150mW/cm²の紫外線を照射し、pH=3の酸性水溶液中に浸漬したところ、非照射部は完全に溶解し、照射部は溶解せずに基板に残った。酸性水溶液浸漬後の塗膜を120℃で1時間加熱することでガラス基板に強固に密着したパターン化された酸化マグネシウム微粒子の塗膜を得ることができた。

30 [0034] 実施例5

アルミニウム-s e c -ブトキシド5部、ベンゾイルアセトン4部及びイソプロピルアルコール91部からなる混合物を25℃で12時間攪拌し、アルミニウム-s e c -ブトキシドのブトキシ基の一部をベンゾイルアセトンで置換させることで、光感応性絶縁性ゾル粒子分散溶液を得た。得られた光感応性絶縁性ゾル粒子分散溶液は、減圧乾燥により光感応性を保持したまま微粒子として単離することができた。この微粒子を、酸化マグネシウム微粒子(宇部興産製、MgO微粒子、100A)と0.1~70部の範囲で粉体混合機で混合することにより、酸化マグネシウム微粒子表面上に光感応性微粒子が吸着され、酸化マグネシウム微粒子表面に光感応性が付与されたことを確認した。以下、実施例1と同様にして実施例1と同様の結果が得られた。尚、上記単離した微粒子5部を95部のイソプロピルアルコール中に分散させ、次いで酸化マグネシウム微粒子と混合しても同様な結果が得られた。

[0032] 実施例2

酸化マグネシウム微粒子(宇部興産製、MgO微粒子、100A)5部をイソプロピルアルコール91部に分散させた分散液中に、アルミニウム-s e c -ブトキシド5部とベンゾイルアセトン4部を添加し、25℃で12時間攪拌し、アルミニウム-s e c -ブトキシドのブトキシ基の一部をベンゾイルアセトンで置換させることで、光感応性絶縁性ゾル粒子が生成すると同時に、該光感応性絶縁性ゾル粒子の一部が、生成の過程で静電的吸引力により酸化マグネシウム微粒子表面吸着した分散液を得た。以下実施例1と同様にして実施例1と同様の結果が得られた。

[0035]

[0033] 実施例3

アルミニウム-s e c -ブトキシド5部とベンゾイルア

50 【発明の効果】以上、本発明によれば、ある機能を有する微粒子表面の少なくとも一部を光感応性ゾル粒子で被

(6)

特開平10-20438

9

10

覆することで、微粒子自身に光感応性を付与し、従来の塗膜の特性を低下させる重合性化合物を使用せず、且つゾル-ゲル法での作製が困難な機能性膜の作製、及びそ

のパターン形成が低温で容易に行なえる光感応性微粒子分散溶液を提供することが可能となる。

(7)

特開平10-20438

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B01J 13/00

C

19/08

F

G03C 1/735